

⑱ 日本国特許庁 (JP)

⑲ 特許出願公開

⑳ 公開特許公報 (A)

昭57-184430

① Int. Cl.³ 識別記号 庁内整理番号
B 01 J 13/00 7203-4G
B 01 F 17/00 7203-4G
17/52 7203-4G
C 09 D 1/00 7102-4J
// D 21 H 1/22 7921-4L

㉓ 公開 昭和57年(1982)11月13日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 12 頁)

㉔ 高濃度低粘性炭酸カルシウム水系分散体及び
塗被組成物

㉕ 特 願 昭56-69140
㉖ 出 願 昭56(1981)5月7日
㉗ 発 明 者 古沢米正
尼崎市元浜町4丁目50番地
㉘ 発 明 者 築坂亮吾

宝塚市仁川月見ヶ丘15番9号
㉙ 発 明 者 金口年男
神戸市北区広陵町4丁目12番地
㉚ 発 明 者 信原政明
西宮市甲陽園西山町1番2号
㉛ 出 願 人 株式会社白石中央研究所
尼崎市元浜町4丁目78番地
㉜ 代 理 人 弁理士 三枝英二 外2名

明 細 書

発明の名称 高濃度低粘性炭酸カルシウム水系分
散体及び塗被組成物

特許請求の範囲

- ① 平均粒径が0.1～1.0 μ mの沈降炭酸カルシウム(I)60～95重量%と、上記平均粒径の0.3～0.8倍の平均粒径を有する沈降炭酸カルシウム(II)5～40重量%との混合炭酸カルシウム100重量部に、高分子ポリカルボン酸系分散剤0.1～10重量部及び無機電解質0.01～10重量部を配合してなり、金固形分濃度が60～80重量%であることを特徴とする高濃度低粘性炭酸カルシウム水系分散体。
- ② 高分子ポリカルボン酸系分散剤が、アクリル酸重合体、アクリル酸-マレイン酸共重合体、

アクリル酸-アクリル酸エステル共重合体及びマレイン酸とステレン、酢酸ビニル又はエチレンとの共重合体から選ばれ、重合体中に少なくとも15%のカルボキシル基を含有する分子重量500～100000の水溶性物質及びそのアルカリ塩である特許請求の範囲第1項に記載の分散体。

③ 無機電解質がカルシウム、亜鉛及びマグネシウムの水酸化物、塩化物、硫酸塩及び磷酸から選ばれる特許請求の範囲第1項又は第2項に記載の分散体。

④ 低剪断時見掛け粘度が100cP以下及び高剪断時見掛け粘度が500cP以下である特許請求の範囲第1項乃至第3項のいずれかに記載の分散体。

- ⑤ 平均粒径が $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の沈降炭酸カルシウム (i) 60～80重量%と、上記平均粒径の $0.3 \sim 0.8$ 倍の平均粒径を有する沈降炭酸カルシウム (ii) 5～40重量%との混合炭酸カルシウム 100重量部に、高分子ポリカルボン酸系分散剤 $0.1 \sim 1.0$ 重量部及び無機電解質 $0.01 \sim 1.0$ 重量部を配合してなり、全固形分濃度が $60 \sim 80$ 重量%である高濃度低粘性炭酸カルシウム水系分散体の100乾燥重量部に、バインダー $5 \sim 25$ 重量部を配合してなり、全固形分濃度が $60 \sim 75$ 重量%であることを特徴とする高濃度低粘性炭酸カルシウム系塗被組成物。
- ⑥ バインダーが、でん粉、変性でん粉、カゼイン、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリル-スチレン共重合体、メチルメタクリレート-

ブタジエン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アクリル酸エステル重合体、メタクリル酸エステル重合体及びアクリル酸エステル-メタクリル酸エステル共重合体から選ばれた少なくとも1種の水散エマルジョンである特許請求の範囲第5項に記載の組成物。

発明の詳細な説明

本発明は高濃度低粘性炭酸カルシウム水系分散体及び塗被組成物に関する。

従来より炭酸カルシウムは、水系分散液の形質で紙造工用や水系塗料用等に汎用されている。例えば造紙業界では、カオリン、クレー等の他の造紙用顔料とともに、紙塗被料の基礎原料として汎用されている。一般に塗被料として用いられる炭酸カルシウムは、粒子径が微細となる程紙造

工表面の光沢が優れ、白色度、不透明度、インキ受感性等に優れた印刷用紙を与え得るため、特に塗光沢を要求される高級印刷紙用には、粒子径 $1 \mu\text{m}$ 以下、特に $0.2 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 程度のものが好ましく、またその粒度分布も狭い程よいとされている。一方上記粒子径が小さくなると、その比表面積が大となり、当然に剪断時における粘度が高くなる。これは最近の高速造紙機に應用されるコート紙用塗被料として用いる時は、塗被料の延びが悪いため重大な難点となる。また上記塗被料の延び即ち高剪断時の低粘性を確保するには、例えば炭酸カルシウム粒子を高濃度水系において、分散剤の存在下に強力攪拌する方法や炭酸カルシウム粉末と少量の水とを強力混和したのち水を加え希釈効果を期する方法〔Hagemeyer, B.W., Tappi

Monograph Ser., No. 33, p. 68〕等が知られている。しかしながら之等の方法では、低粘性化と共に炭酸カルシウム粒子の粉砕による微細化が起り、低剪断時における粘度が高くなり、また粒度分布が広がる難点がある。

最近、上記微細炭酸カルシウム粒子の低剪断時粘度を、ある程度低下させる高分子分散剤が研究開発されたが、この分散剤を用いても、配合塗被料の高剪断時の流動性改善(低粘度化)には役立たない。また上記粒子径の減少による比表面積の増大は、炭酸カルシウム粒子に吸着消費される塗被バインダー量の必然的増大を意味し、これは造紙用強度の低下及び印刷時の所願紙むけ(ピッキング)現象の増大につながる。更に塗被料の低粘度化を計るには、その濃度を低下せればよい

が、これは乾燥エネルギー損失の増加を招来し、また塗工層の紙むけ（ピッキング）抵抗の向上には、バインダー用量の増大が有効であるが、これによれば得られる塗工紙の白色度、不透明度、光沢等が低下するのみならず、インキ受通性も悪化し、印刷時トラブルの原因となる。勿論之等塗被料濃度の低下及びバインダー用量の増加は、経済的にも甚だ不利である。

以上のように現在知られている塗被料用顔料としての炭酸カルシウムは、尚種々の解決されるべき問題を有するものであり、紙業界においては、殊に高顔料固形分濃度で低粘性を示し有利に用い得ると共に、バインダー消費量の増加を伴わず、所望の優れた顔料特性を奏し得る新しい微細炭酸カルシウム粒子及びこれを含む水系分散体の出現

配合する時には、上記炭酸カルシウム粒子相互の充填密度が高まり、かくして当業界の要請に合致する高濃度低粘性の炭酸カルシウム水系分散体が提供できることを見い出した。本発明は上記知見に基づいて完成されたものである。

即ち本発明は、平均粒径が $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の沈降性炭酸カルシウム(Ⅰ) 50～95重量%と、上記平均粒径の $0.2 \sim 0.8$ 倍の平均粒径を有する沈降炭酸カルシウム(Ⅱ) 5～40重量%との混合炭酸カルシウム100重量部に、高分子ポリカルボン酸分散剤0.1～1.0重量部及び無機電解質0.01～1.0重量部を配合してなり、全固形分濃度が50～80重量%であることを特徴とする高濃度低粘性炭酸カルシウム水系分散体、並びに上記高濃度低粘性炭酸カルシウム水系分散体の100乾

が強く要望されている。

また水系塗料用としての微細炭酸カルシウムは、通常酸化チタン等の白色顔料と併用されて殊に高光沢エマルジョン塗料として有利に用い得るものであるが、該塗料業界においても、上記した紙業界と略々同様、高顔料濃度で低粘性に固膜でき、しかも樹脂ビヒクル消費量の少ない炭酸カルシウム水系分散体の出現は、おおいに期待される所である。

本発明者らは兼ねてより炭酸カルシウムにつき鋭意研究を重ねてきたが、その過程で特定の均一な粒子径と粒子形状とを有し、しかも上記粒子径が特定の関係で相互に相異なっている2種の微細炭酸カルシウムを、特定割合でブレンドし、これに更にある種の分散剤及び無機電解質の所定量を

練重量部に、バインダー5～25重量部を配合してなり、全固形分濃度が50～75重量%であることを特徴とする高濃度低粘性炭酸カルシウム系塗被組成物に係る。

本明細書において、炭酸カルシウム粒子につき用いる平均粒径なる語は、該粒子の電子顕微鏡画像による個数分布の算術平均径($D_{\text{mod}}, \mu\text{m}$)をいい、幾何標準偏差(σ_g)が1.5以下であるものとする。

本発明においては上記の通り相互に特定の関係で相異なる平均粒径を有する2種の沈降炭酸カルシウムを併用することを必須とする。之等は、いづれも公知であり、その製法も特に制限はなく、各種の方法によればよいが、例えば主成分とする平均粒径 $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ のそれ(Ⅰ)は、特公開54-

25597号記載の方法即ち水酸化カルシウムと平均粒径 0.1μ 未満の立方晶炭酸カルシウムとを含む水懸濁液（又はこれにアルカリ金属炭酸塩を加えた水懸濁液）を含炭酸ガス気体中に $0.2\sim 2.0$ mmの液滴として噴霧する工程と、上記工程から流出する水懸濁液に水酸化カルシウムを加え、これを含炭酸ガス気体中に $0.2\sim 2.0$ mmの液滴として噴霧する工程とを備える方法により製造されるのが好ましい。上記炭酸カルシウム(I)としては、より好ましくは平均粒径 $0.2\sim 0.5\mu$ のものを利用でき、これは特に強光沢の高級印刷紙用に最適である。また副成分とする平均粒径が上記炭酸カルシウム(I)の $0.2\sim 0.5$ 倍である沈降炭酸カルシウム(II)は、通常の炭酸ガス法により容易に製造できる。炭酸カルシウム(II)は、微細粒子の特性を最

大に發揮させるため、粒子生成後乾燥工程を得ないで、固形分濃度約15重量%以上の糊状体とするかもしくはこれを尹通脱水してケーキ状とした形態のものを用いるのが好ましい。

上記二種の沈降炭酸カルシウムの併用は、特に炭酸カルシウムの充填密度を最密状態乃至これに近い高密度に保ち得ると共に、得られる水系分散体の顔料特性を非常に良好なものとなし得る。特に炭酸カルシウム(II)は、前述したように顔料として最も好適な平均粒径を有しており、また炭酸カルシウム(II)は、その平均粒径及び混合量に基づいて、上記炭酸カルシウム(I)との粒子の充填密度を最大限に向上させ得、しかも該炭酸カルシウム(II)の顔料としての特性を実質的に悪化しない。しかも炭酸カルシウム(II)単独或は、これと他の粒径

の炭酸カルシウムとを併用する時にはいかなる併用割合においても、所望の高密状態の充填効果は期待できず、本発明の所期の高濃度低粘性を具備する水系分散体は得られない。また炭酸カルシウム(II)を用いない時には、他の粒径の炭酸カルシウムをいかに併用しようとも顔料特性自体が満足できず、実用的でない。

本発明の水系分散体は、上記特定の炭酸カルシウム(I)及び炭酸カルシウム(II)の特定割合混合物に、所定の分散剤及び無機電解質を配合したものである。上記分散剤としては、従来より公知の各種高分子ポリオール酸系分散剤を用い得る。該分散剤としては例えばアクリル酸重合体、アクリル酸-マレイン酸重合体、アクリル酸-アクリル酸-メタクリル酸重合体及びマレイン酸とステレン、脚

酸ビニル又はエチレンとの共重合体から選ばれ、重合体中に少なくとも15%、好ましくは少なくとも30%のカルボキシル基を含有する分子量5000~100000好ましくは10000~50000の水溶性物質及びそのアルカリ塩（アルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン塩等）を好ましく用い得る。その使用量も通常の範囲と異なるものではなく、上記割合炭酸カルシウム100重量部に対し0.1~10重量部、好ましくは約0.5~5重量部用いられ、これにより充分所期の効果を奏し得る。

また無機電解質は、カルシウム、亜鉛及びマグネシウムの水酸化物、塩化物、硫酸塩及び硝酸塩から選択される。該無機電解質は、上記割合炭酸カルシウム100重量部に対し0.1~10重量部、好ましくは約0.1~5重量部の範囲で用いられる。

その使用によれば、上記混合炭酸カルシウム各粒子表面の水和層がより少なくなり、之等の充填密度を一層向上でき、また塗被紙性能の向上を計り得る。

上記炭酸カルシウム(I)、炭酸カルシウム(II)、高分子ポリカルボン酸系分散剤及び顔料電解質の所定量配合によつて、本発明の固形分濃度が60〜85重量多の高濃度低粘性炭酸カルシウム水系分散体を得られる。その見掛け粘度は、ブルックフィールド型回転粘度計(B-粘度)による、25℃、60rpmの低剪断時で1000 cps以下であり、またハーキュレス高剪断粘度計(H-粘度)による25℃、ゴブプA、1100rpmの高剪断時で500 cps以下であり、いずれも従来かかる高濃度液では例のない低粘性で流動性の優れたものである。

本発明はまた上記水系分散体を用いた高濃度低粘性炭酸カルシウム系塗被組成物にも関している。

本発明の塗被組成物は、上記水系分散体に特定量のバインダーを配合してなり、高濃度及び低粘度を有する点に特徴付けられる。上記バインダーには、塗工紙分野において通常用いられる公知の各種バインダーがいずれも用いられる。その具体例としては、例えばでん粉、変性でん粉、カゼイン、ステレン-ブタジエン共重合体、アクリル-ステレン共重合体、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アクリル酸エステル重合体、メタクリル酸エステル重合体及びアクリル酸エステル-メタクリル酸エステル共重合体等を例示できる。之等は水素塗料の分野においては、通常ビヒクルと呼ばれ、

本発明の上記水系分散体の製造は、基本的には通常の方法と同様に行なうことができる。その具体例としては、例えばまず高速回転するインペラ式攪拌機を備えた適當な容器に、副成分とする炭酸カルシウム(II)の水懸濁液もしくはそのプレミューラケーキを仕込み、これに所定量の高分子ポリカルボン酸系分散剤水溶液の一部もしくは全部を加え、攪拌混合して一次分散体液を調製する。次いでこの一次分散体液に主成分とする炭酸カルシウム(I)粉末を攪拌下に徐々に加え、更に最終水系分散体の粘度に応じて分散剤水溶液を適量加し、回転を止め攪拌混合することにより容易に調製される。

かくして本発明の高濃度低粘性炭酸カルシウム水系分散体を得る。

本明細書においてバインダーとは、之等塗料分野におけるビヒクルをも含む意味で用いるものとする。之等は夫々単独でもまた3種以上混合しても同様に用い得る。上記バインダーの使用量は、上記水系分散体の乾燥固形分100重量部当り、5〜25重量部程度とするのが適当である。

本発明の塗被組成物は、上記水系分散体に、上記バインダー及び必要に応じて通常の添加剤例えば消泡剤、保水剤、潤滑剤、レベリング改良剤、耐水化剤、着色剤等を添加し、常法に従い攪拌混合することにより得られる。

かくして得られる塗被組成物は、全固形分濃度が60〜75重量多と、非常に高濃度であり、しかも低粘度を有し、これを基材上に塗布し、以後常法により乾燥を行なうことにより、接着強度が

著しく向上された塗工層を形成し得る。

本発明組成物を適用し得る基材としては、例えば天然パルプ紙、合成パルプ紙、天然合成紙抄紙、合成フィルムシート等の各種シート状物を例示できる。

以上詳述した通り本発明の高濃度低粘性炭酸カルシウム水系分散体は、高濃度水系で平均粒径が特定の比で相互に異なっている二種の炭酸カルシウム粒子を用いしかも之等と共に所定の分散剤及び無機電解質を用いたため、上記粒子間の充填密度が高く即ち粒子間空間が非常に小さくなり、該空間を占める水の遊離が生じ、そのため高濃度水系でも見掛け粘度の上昇は起らず、むしろ低下し、特に高剪断時の流動性が改善される。

このことは、本発明水系分散体にバインダーを

る。

更に本発明塗被組成物を用いて得られる塗工紙は、粒子の密充填に基づいて、より緻密な塗工面を付与され、その光沢性、不透明性等の物性がより一層向上しているに加え、微細炭酸カルシウム顔料本来の増白性、インキ受着性等の適性は何ら損なわれまい利点もある。

このように本発明は既に高級印刷用紙等に適用された優れた諸特性を具備する塗被組成物及びこれに利用される水系分散体を提供するものであり、その価値は極めて大きい。

以下本発明の特徴とする所を一層明らかにするため実施例、比較例及び参考例を挙げる。各例中数及び多とあるは、重量部及び重量多を示すものとする。

特開昭57-184430 (G)

配合した塗被組成物を用いて得られる塗工紙が、従来の炭酸カルシウム水系分散体を用いた塗被組成物（粒子の充填密度が高められていないもの）による塗工紙に比して、塗工層の通気性を評価する通気度が非常に高くなっていることから明らかである。

また本発明水系分散体を用いた塗被組成物を適用して得られる塗工紙は、塗着速度が著しく向上している。これは上記充填密度の向上された粒子を含む組成物にあつては、その塗工層形成において、バインダーの移動が起りにくく、そのため基材紙へのバインダーの浸透がより少なくなり、塗工層全域に亘つてバインダーが均一に分布し、また該バインダーとするラテックス粒子と、顔料粒子との塗着が効果的に行なわれるためと考えられ

実施例 1

平均粒径（ D_{50} ）が $0.04\mu\text{m}$ （ D_{10} の0.2倍）で固形分濃度が18%の沈降炭酸カルシウム(II)の水懸濁液625g（ CaCO_3 として100g、6.25%）を、3lのステンレス容器に付込み、1/2馬力アイスパー（浅田鉄工株式会社製、カウレスデゾルバー型攪拌機）攪拌下に、分散剤として「アモンア-40」（東亜合成株式会社製、アクリル酸ポリマー）の40%水溶液47.5g（固形分量10g）及び30%水酸化カルシウム水懸濁液7g（ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ として1.4g）を加え、10分間攪拌混合し、一次分散体液を調製する。

次いで上記一次分散体液に、平均粒径（ D_{50} ）が $0.20\mu\text{m}$ の沈降炭酸カルシウム(II)の粉末1500g（98.9%）を徐々に加えながら攪拌を続け、

更に20g水酸化カルシウム水懸濁液25g
($\text{Ca}(\text{OH})_2$ として5g)を加え回転速度の違い
ところで20分間攪拌混合し、固形分濃度が71
gの水系分散体を得た。

この水系分散体の低剪断時見掛け粘度(B-粘度、
ブルックフィールド型回転粘度計、20℃、60
rpm)及び高剪断時見掛け粘度(H-粘度、ハーキ
ュレス高剪断粘度計、20℃、400rpm、1100rpm)
を夫々測定した結果を第1表に示す。

実施例2

平均粒径(Dx)が0.08 μm で固形分濃度が50
gの沈降炭酸カルシウム(II)のフィルタープレス脱
水ケーキ3000g(CaCO_3 として1000g)を
5lのステンレス容器に仕込み、1/2馬力ダイス
バー攪拌下に、分散剤として「アモンT-40」

△(I)及び(II)の平均粒子及び使用量を夫々第1表記
載の通り変化する以外は、同様にして夫々水系
分散体を得る。之等の濃度及び見掛け粘度を同様
にして求めた結果を第1表に示す。

比較例1～3

実施例1において沈降炭酸カルシウム(II)を用い
ることなく沈降炭酸カルシウム(II)を単独で用い、
また水酸化カルシウムを一度に添加する以外は同
様にして水系分散体(比較例1)を得る。

また上記比較例1において分散剤として「ボイ
ズ581」(花王石油株式会社製、アクリル酸と
マレイン酸との共重合物のナトリウム塩)を、顔
料固形分100部に対し、固形分量で1.8部用い
同様にして水系分散体(比較例2)を得る。

更に平均粒径(Dx)が0.5 μm の沈降炭酸カルシ

の40g水溶液75g(固形分量20g)及び
20g水酸化カルシウム水懸濁液15g($\text{Ca}(\text{OH})_2$
として5g)を加え、10分間攪拌混合し、一次
分散体液を調製する。

次いで上記一次分散体液に、平均粒径(Dx)が
0.20 μm の沈降炭酸カルシウム(II)の粉末1500g
を徐々に加えながら攪拌を続け、更に20g水酸
化カルシウム水懸濁液25g($\text{Ca}(\text{OH})_2$ として5
g)を加え、回転速度の違いところで20分間攪
拌混合して固形分濃度70gの水系分散体を得た。

このものの低剪断時及び高剪断時における見掛
け粘度を実施例1と同様にして求めた結果を第1表
に示す。

実施例3～5

上記実施例1及び2で用いた沈降炭酸カルシウ

ムを単独で顔料として用い、その100部に
「ボイズ581」の0.8部(固形分量)を加え、
実施例2と同様にして水系分散体(比較例3)を
得る。

各例で得た分散体の濃度及び見掛け粘度を第1表
に示す。

比較例4及び5

平均粒径(Dx)が0.08 μm (比較例4)及び平均
粒径(Dx)が0.04 μm (比較例5)の微細沈降炭酸
カルシウムを夫々単独で顔料として用いる以外は
実施例1と同様にして(但し分散剤用量は夫々固
形分量で40g及び50gとした)水系分散体を得
た。これらの見掛け粘度及び濃度を第1表に示す。

参考例1

カオリン(UW-50、エンゲルハート ミネラ

第 1 表

ルズ アンド ケミカルズ コーポレーション製)

100部に、「アロンT-40」0.1部(固形分量)を加え、実施例1と同様にして固形分濃度70%の水系分散体を得る。その見掛け粘度を第1表に示す。

例 No	炭酸カルシウム組成				B-粘度 cps	H-粘度 cps	固形分 濃度 %
	平均粒子径		配合重量比				
	D ₁	D ₂	D ₁	D ₂			
実施例 1	0.20	0.04	94	6	600	470	71
" 2	0.20	0.08	68	40	480	305	70
" 3	0.25	0.08	70	30	600	430	71
" 4	0.30	0.08	90	10	420	490	71
" 5	0.30	0.20	60	40	700	360	72
" 6	0.50	0.12	80	20	220	280	70
比較例 1	0.20	-	100	0	10,000	1,110	70
" 2	0.20	-	100	0	750	3,320	71
比較例 3	0.50	-	100	0	250	3,400	70
" 4	-	0.08	0	100	1,500	20	50
" 5	-	0.04	0	100	7,400	15	50
参考例 1	(カオリン)				215	800	70

上記第1表より、本発明の水系分散体(実施例No1~6)は、いずれも二種の炭酸カルシウムを併用したことに基づいて、高濃度水系においても見掛け粘度が低く、特に高剪断時(H-粘度)の顕著な改善(流動性向上)が認められることが判る。
 <塗被組成物の調製>

上記各例で得た水系分散体100部(固形重量として)に、糊液でん粉(日本食品加工株式会社製、MS#4000)8部及びラテックス(住友ノーガタック株式会社製、SN307)18部を均一に混合して、本発明の塗被組成物No1~6、比較組成物No1~5及び参考組成物No1の夫々(各番号は夫々実施例、比較例及び参考例に対応する)を調製する。

<塗工紙性能試験>

上記で得た各組成物の夫々をノートル坪量84g/㎡の原紙のフェルト側に、塗工量が夫々11.5±0.2g/㎡となるように、コーティングロフトを用いて手塗りし、室温乾燥後、シーズエンダ(20℃、60%RH)を一夜行ない、次いでスーパーカレンダー処理(線圧50kg/cm、アルドロール温度60℃、通紙回数3回)して、仕上げた。得られた各塗工紙の性能を以下の方法により夫々調べた。

(1)透気度; JIS F 8117 Kによる。

(2)ピツタ粘度; ピツタキングオイル「L」(TV-10)を用い、IGT印刷適性試験機(鎌谷通機製)により測定する。

(3)透光度; JIS F 8143 Kによる。

特開昭57-184430 (9)

得られた結果を用いた組成物の濃度と共に下記
第2表に示す。

第 2 表

組成物%	組成物 濃度(%)	塗工膜性能		
		透気度 (秒)	ピンク強度 (cm/g)	光沢度(75度) (白紙面)
本 発 明	1	64	2050	165
	2	63	1500	157
	3	64	1640	159
	4	64	2000	160
	5	65	1470	167
	6	68	1750	172
比 較 品	1	55	1150	125
	2	57	1160	108
	3	57	1140	129
	4	45	910	85
	5	45	890	54
参考例1	55	2700	154	67

上記第2表より、本発明の塗被組成物は、これ

第 3 表

	本発明品	比較品
(炭酸カルシウム/酸化チタン) P.V.O 比	10/15	10/15
実施例3の分散体	7.8部	-
比較例1の "	-	7.8部
酸化チタン*	18.7	18.7
エマルジョン** (固形分)	22.5	22.5
ブチルセロソルブ	1.0	1.0
プロピレングリコール	5.0	5.0
ノイゲンMA 102	0.2	0.2
ノボコNDW	0.2	0.2
デモールSP	0.2	0.2
水	33.4	42.5
P.V. (倍)	55	50

を用いて得られる塗工紙に、優れた透気度、ピン
ク強度を与えることが明らかであり、光沢度も公
知のそれらと遜色はなく、従つて各種高級印刷用
水系塗被料として極めて有効である。

<塗料性能試験>

上記実施例3で得た本発明水系分散体及び比較
のため比較例1で得たそれの夫々を用い、下記第
3表に示す組成の高光沢エマルジョン塗料を作成
した。

第3表中酸化チタン*は、「ダイバータ E-
980」(石原産業社製品)を用いた。またエマ
ルジョン**は、「ボンコート E0881」(大日
本インキ化学社製品、アクリル-スチレン共重合
エマルジョン、N.V.-515)を用いた。

上記で調製した各塗料の塗膜性能を以下の通り
求めた結果を第4表に示す。

(1) 塗膜引張り強度; 0.10mm厚塗膜につき、1号
ダンベルに切断し、引張り速
度50mm/分で測定した。

(2) 塗膜断面光沢; JIS K 5400(1979年)
により測定した。

第 4 表

	本発明品	比較品
塗膜引張り強度 (kg/ml)	0.12	0.08
塗膜鏡面光沢 (60°-60°)	76	54

上記第3表及び第4表より、本発明水系分散体は、これを用いてN.Y.を高めた高光沢エマルジョン塗料を調製でき、また得られる塗料は塗膜引張り強度及び塗膜鏡面光沢において非常に改善された特徴を付与し得ることが明らかである。

(以上)

代理人 弁理士 三 枝 英 二

補 正 の 内 容

- 1) 明細書中特許請求の範囲の項の記載を別紙の通り訂正する。
- 2) 明細書中の記載を下記正誤表の通り訂正する。

頁	行	誤	正
9	6~7	沈 降 性	沈 降
14	12	構 造	構 造 塩
22	5	付 込 み	仕 込 み

(以上)

手 続 補 正 書 (自給)

昭和56年 7 月 9 日

特許庁長官 島田 春 樹

1. 事件の表示
昭和56年 特 許 願 第 69140 号
2. 発明の名称
高濃度低粘性炭酸カルシウム水系分散体及び塗被組成物
3. 補正をする者
事件との関係 特許出願人

株式会社 白石中央研究所

4. 代 理 人
大阪市東区平野町2の10 平和ビル内 電話06-203-0941(代)
(6521) 弁理士 三 枝 英 二

5. 補正命令の日付
自 発
6. 補正により増加する発明の数

7. 補 正 の 対 象
明細書中特許請求の範囲の項及び発明の詳細な説明の項
8. 補 正 の 内 容

別紙紙附の通り

特 許 請 求 の 範 囲

- ① 平均粒径が0.1~1.0 μ mの沈降炭酸カルシウム(I)60~85重量%と、上記平均粒径の0.2~0.8倍の平均粒径を有する沈降炭酸カルシウム(II)5~40重量%との混合炭酸カルシウム100重量部に、高分子ポリカルボン酸系分散剤0.1~10重量部及び無機電解質0.01~10重量部を配合してなり、固形分濃度が60~80重量%であることを特徴とする高濃度低粘性炭酸カルシウム水系分散体。
- ② 高分子ポリカルボン酸系分散剤が、アクリル酸重合体、アクリル酸-マレイン酸共重合体、アクリル酸-アクリル酸エステル共重合体及びマレイン酸とステレン、酢酸ビニル又はエチレンとの共重合体から選ばれ、重合体中に少なく

とも15%のカルギヤシル基を含有する分子量500~100000の水溶性物質及びそのアルカリ塩である特許請求の範囲第1項に記載の分散体。

- ③ 無機電解質がカルシウム、亜鉛及びマグネシウムの水酸化物、塩化物、硫酸塩及び磷酸塩から選ばれる特許請求の範囲第1項又は第2項に記載の分散体。
- ④ 低剪断時見掛け粘度が1000cP以下及び高剪断時見掛け粘度が500cP以下である特許請求の範囲第1項乃至第3項のいずれかに記載の分散体。
- ⑤ 平均粒径が0.1~1.0 μ mの沈降炭酸カルシウム(I)60~85重量%と、上記平均粒径の0.2~0.8倍の平均粒径を有する沈降炭酸カル

メタクリル酸エステル共重合体から選ばれた少なくとも1種の水性エマルジョンである特許請求の範囲第5項に記載の組成物。

特開昭57-184430(11)

シウム①6~40重量%との混合炭酸カルシウム100重量部に、高分子ポリカルボン酸系分散剤0.1~10重量部及び無機電解質0.01~10重量部を配合してなり、全固形分濃度が60~80重量%である高濃度低粘性炭酸カルシウム水系分散体の100乾燥重量部に、バインダー5~25重量部を配合してなり、全固形分濃度が60~75重量%であることを特徴とする高濃度低粘性炭酸カルシウム系塗被組成物。

- ⑥ バインダーが、でん粉、変性でん粉、カゼイン、ステレン-ブタジエン共重合体、アクリル-ステレン共重合体、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体、エタレン-酢酸ビニル共重合体、アクリル酸エステル重合体、メタクリル酸エステル重合体及びアクリル酸エステル-

手続補正書(自発)

昭和56年10月21日

特許庁長官 島田春樹 殿

1. 事件の表示 昭和56年特許願第69140号

2. 発明の名称 高濃度低粘性炭酸カルシウム水系分散体及び塗被組成物

3. 補正をする者
事件との関係 特許出願人

株式会社 白石中央研究所

4. 代理人

大阪市東区平野町2の10 平和ビル内 電話06-203-0941(代)
(6521) 弁護士 三枝英二

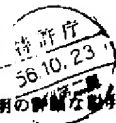
5. 補正命令の日付
自発

6. 補正により増加する発明の数

7. 補正の対象 明細書中発明の詳細な説明の項

8. 補正の内容

別紙添付の通り



補 正 の 内 容

- (1) 明細書第12頁第4行「好ましい」とあるを「実用上好ましい」と訂正する。
- (2) 明細書第16頁第6行「所定量の」とあるを「所定量の無機電解質の水懸濁液及び」と訂正する。
- (3) 明細書第16頁第13行「される。」とあるを次の通り訂正する。
- 「される。また本発明の水系分散体は、炭酸カルシウム(I)及び炭酸カルシウム(II)の水懸濁液を予め攪拌混合し、常法に従い脱水、乾燥、粉砕後、得られる混合炭酸カルシウム粉体に、所定量の無機電解質の水懸濁液及び高分子系リカルボン酸系分散剤水溶液を加えて攪拌混合することによつても容易に調製することができる。」
- (4) 明細書第25頁第4行「…に示す。」とあるを次の通り訂正する。

このものの見掛け粘度を同様にして求めた結果を第1表に示す。」

- (5) 明細書第28頁第1表中「実施例系6」の項と「比較例系1」の項の間に、下記「実施例系7」の項を挿入する。

7	0.20	0.08	60	40	560	280	70
---	------	------	----	----	-----	-----	----

- (6) 明細書第29頁第2行及び第11行に夫々「系1～6」とあるを、それぞれ「系1～7」と訂正する。
- (7) 明細書第31頁記載の第2表の「本発明組成物系6」の項の後に、下記「本発明組成物系7」の項を追加する。

7	63	1860	152	66
---	----	------	-----	----

「…に示す。

実施例7

平均粒径(D_1)が $0.08\mu\text{m}$ (D_1 の0.4倍)で固形分濃度が10%の沈降炭酸カルシウム(II)の水懸濁液10000g(CaCO_3 として10000g、40%)と、平均粒径(D_1)が $0.2\mu\text{m}$ で固形分濃度が10%の沈降炭酸カルシウム(I)の水懸濁液15000g(CaCO_3 として15000g、60%)とを、40ℓのステンレス容器に仕込み、4馬力ディスペーで攪拌混合後、脱水、乾燥、粉砕して混合炭酸カルシウム粉体を得る。

次いで上記粉体100gに対して、分散剤として「アローア-40」を固形分換算で1.5g及び水酸化カルシウムを Ca(OH)_2 として1.0gとなる割合で水と共に加え、以後実施例1と同様に攪拌混合して固形分濃度70%の水系分散体を得た。

(以上)

PAT-NO: JP357184430A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 57184430 A
TITLE: HIGH CONCN. LOW VISCOSITY
CALCIUM CARBONATE AQUEOUS
DISPERSION AND COATING
COMPOSITION THEREFOR
PUBN-DATE: November 13, 1982

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
FURUSAWA, YONEMASA	
TSUKISAKA, RYOGO	
KANAGUCHI, TOSHIO	
NOBUHARA, MASAOKI	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KK SHIRAIISHI CHUO KENKYUSHO	N/A

APPL-NO: JP56069140
APPL-DATE: May 7, 1981

INT-CL (IPC): B01J013/00 , B01F017/00 ,
B01F017/52 , C09D001/00 ,
D21H001/22

US-CL-CURRENT: 523/220

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the high concn. low viscosity calcium carbonate aqueous dispersion by compounding a dispersant and an inorg. electrolyte to two kinds of calcium carbonates which have specific uniform particle sizes and a particle shapes respectively and of which particle sizes are differet to each other.

CONSTITUTION: To 100pts.wt. mixed calcium carbonate consisting of 60~95wt% precipitated calcium carbonateI with an average particle size of $0.1\sim 1\mu\text{m}$ and 5~40wt% precipitated calcium carbonate II having an average particle size 0.2~0.8 times of the above described average particle size, 0.1~10pts.wt. high molecular polycarboxilic acid type dispersant such as polyacrilic acid or the like and 0.01~10pts.wt. inorg. electrolyte such as calcium hydroxide or the like are compounded. By this method, filling density of mutual calcium carbonate particles is enhanced and the high concn. low viscosity calcium carbonate aqueous dispersion is obtained.

COPYRIGHT: (C)1982, JPO&Japio

PTO 08-6787

CC=JP DATE=19821113 KIND=A
PN=57184430

HIGH CONCENTRATION LOW VISCOSITY CALCIUM CARBONATE AQUEOUS DISPERSION
AND COATING COMPOSITION THEREWITH
[Konodo teinensei tansan karushiumu suikeibunsan
oyobi tohisoseibutsu]

Yonemasa Furusawa, et al.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
Washington, D.C. August 2008

Translated by: FLS, Inc.

PUBLICATION COUNTRY	(19):	JP
DOCUMENT KIND	(12):	A
	(13):	PUBLISHED UNEXAMINED PATENT APPLICATION (Kokai)
PUBLICATION DATE	(43):	19821113 [WITHOUT GRANT]
PUBLICATION DATE	(45):	19821113 [WITH GRANT]
APPLICATION NUMBER	(21):	56-069140
APPLICATION DATE	(22):	19821113
PRIORITY DATE	(32):	
ADDITION TO	(61):	
INTERNATIONAL CLASSIFICATION	(51):	B01J 13/00; B01F 17/00; B01F 17/52; C09D 1/00 // D21H 1/22
DOMESTIC CLASSIFICATION	(52):	
PRIORITY COUNTRY	(33):	
PRIORITY NUMBER	(31):	
PRIORITY DATE	(32):	
INVENTOR	(72):	FURUSAWA, YONEMASA; TSUKISAKA, RYOGO; KANAGUCHI, TOSHIO; NOBUHARA, MASAOKI
APPLICANT	(71):	SHIRAIISHI CHUO KENKYUSHO:KK
TITLE	(54):	HIGH CONCENTRATION LOW VISCOSITY CALCIUM CARBONATE AQUEOUS DISPERSION AND COATING COMPOSITION THEREWITH
FOREIGN TITLE	[54A]:	Konodo teinensei tansan karushiumu suikeibunsan oyobi tohisoseibutsu

[Amendments have been incorporated into the main body of the text.]

Specification

1. Name of this invention

High concentration low viscosity calcium carbonate aqueous dispersion and coating composition therewith

2. Claim(s)

[1] High concentration low viscosity calcium carbonate aqueous dispersion prepared by compounding 100 wt. parts of mixed calcium carbonate consisting of 60 - 95 wt.% of precipitated calcium carbonate (I) with an average particle size of 0.1- 1 μ m and 5 - 40 wt.% of precipitated calcium carbonate (II) having an average particle size 0.2 - 0.8 times the above described average particle size, 0.1- 10 parts wt. of high molecular polycarboxylic acid type dispersant and 0.01 - 10 parts wt. of inorganic electrolyte, wherein the total solid content concentration is 60 - 80 wt.%.

[2] High concentration low viscosity calcium carbonate aqueous dispersion according to Claim 1, wherein said high molecular polycarboxylic acid dispersant is selected from an acrylic acid polymer, acrylic acid-maleic acid copolymer, acrylic acid-acrylic acid ester copolymer, and copolymer of maleic acid and styrene, vinyl acetate, or ethylene, which is a water-soluble material having at least 15% carboxyl group in the polymer and has a molecular weight of 500 - 100,000.

Numbers in the margin indicate pagination in the foreign text.

[3] High concentration low viscosity calcium carbonate aqueous dispersion according to Claim 1 or 2, wherein the inorganic electrolyte is selected from hydroxides of calcium, zinc and magnesium, chloride salt, sulfate, and phosphate.

[4] High concentration low viscosity calcium carbonate aqueous dispersion according to Claims 1 - 3, wherein the apparent viscosity at the time of low shearing is 1,000 cps or less, and the apparent viscosity at the time of high shearing is 500 cps or less.

[5] High concentration low viscosity calcium carbonate coating material composition prepared by compounding 5 - 25 wt. parts of binder and 100 dry wt. parts of highly concentrated low viscosity calcium carbonate aqueous dispersion comprising 100 parts wt. of mixed calcium carbonate consisting of 60 - 95 wt.% of precipitated calcium carbonate (I) with an average particle size of 0.1 - 1 μ m and 5 - 40 wt.% of precipitated calcium carbonate (II) having an average particle size 0.2 - 0.8 times of the above described average particle size, 0.1- 10 parts wt. of high molecular polycarboxilic acid type dispersant and 0.01 - 10 parts wt. of inorganic electrolyte, wherein total solid content concentration is 50 - 75 wt.%. /144

[6] High concentration low viscosity calcium carbonate coating material composition according to Claim 5, wherein the binder is a water-based emulsion of at least one kind selected from starch, denatured starch, casein, styrene-butadiene copolymer, acryl-styrene copolymer, methyl methacrylate-butadiene copolymer, ethylene-vinyl

acetate copolymer, acrylic acid ester polymer, methacrylic acid ester polymer and acrylic acid ester-methacrylic acid ester copolymer.

Detailed explanation of this invention

This invention pertains to high concentration low viscosity calcium carbonate aqueous dispersion and a coating composition therewith.

Conventionally, calcium carbonate, in the form of a water-based dispersion liquid, is widely used for paper coating, water-based coating, etc. For example, in the field of coated paper, calcium carbonate is used as a basic raw material of paper-coating substance along with other coated paper pigments, such as kaolin, clay, etc. Generally, the smaller the diameter of a calcium carbonate particle used as a coating material, the higher the glossiness of the coated paper surface becomes, providing a printing paper with excellent whiteness, untransparentness, ink-receptibility, etc. Therefore, for high quality printing paper required to have excellent glossiness, calcium carbonate having a particle diameter of 1 μm or less, particularly about 0.2 - 0.5 μm , is preferable, and in addition, the narrowest possible particle distribution is considered suitable. On the other hand, when the aforementioned particle diameter becomes smaller, the relative area becomes greater to naturally increase the viscosity at the time of shearing. Such high viscosity, however, becomes a serious problem, as the spreadability of a coating material becomes insufficient when the material is used as a coat material for

producing a coated paper for recent high speed coaters. Moreover, in order to assure the spreadability of the aforementioned coat material (i.e., low viscosity at the time of high shearing), there are methods which power-stir calcium carbonate particles in a high density water system in the presence of a dispersant, or forcefully kneads calcium carbonate powder and a small amount of water and dilutes by adding water [Hagemeyer, R.W., Tappi Monograph Ser., No. 88, p58], etc. These methods, however, cause pulverization and refinement of calcium carbonate particles while the viscosity is lowered, leading to high viscosity at the time of low shearing, and moreover, widening the particle diameter distribution.

Although recent research has developed a high molecular dispersant capable of lowering the viscosity to a certain degree at the time of low shearing of the aforementioned fine calcium carbonate particles, the use of this dispersant is not useful for improving the fluidity (lowering the viscosity) at the time of high shearing of a composed coating material. Moreover, an increased relative area caused by the aforementioned reduced particle diameter means inevitable increase of coating binders which attach to said calcium carbonate particle and consumed, essentially worsening the coat layer strength and increased picking phenomenon at the time of printing. Furthermore, in order to lower the [ILLEGIBLE] of a coating material, only the concentration has to be lowered. This, however, invites an increased loss of drying energy; moreover, it is effective in

improving the picking resistance of the coat layer; increasing the binder amount not only lowers the whiteness, non-transparency, glossiness, etc. of the obtained coated paper, but also worsens the ink receptibility and causes trouble during printing. In addition, lowering the density of a coat material and increasing the binder amount are certainly uneconomical.

/145

As described above, since the currently known calcium carbonate used as a pigment for coating material has various problems to be resolved, the paper industry has a strong need for the development of new fine calcium carbonate particles and a water-based dispersion that can manifest low viscosity at a particularly high concentration of solid pigment content as well as providing the desired excellent pigment properties without increasing the binder consumption.

Furthermore, since fine calcium carbonate used as a water-based coat material is particularly effective when combined with a white pigment, such as titanium oxide, and used as a high gloss emulsion coat material, similar to the aforementioned paper industry, the field of coating materials has equally a strong need for the development of calcium carbonate water-based dispersion having a high pigment concentration and low-viscosity and, moreover, consuming a lower amount of resin vehicle.

The developers of this invention conducted thorough research on calcium carbonate for some time, and during the course of this process, a discovery was made that, by blending two kinds of calcium

carbonates which have specific uniform particle sizes and particle shapes and moreover mutually different in their particle sizes in a certain relation, and compounding a specific amount of certain types of dispersant and inorganic electrolyte, the filling densities of the aforementioned two calcium carbonate particles were mutually increased to provide a highly concentrated low viscosity calcium carbonate water-based dispersion capable of meeting the needs of said industries. The present invention was completed based on the aforementioned knowledge.

That is, the present invention relates to (A) a highly concentrated low viscosity calcium carbonate aqueous dispersant characteristically prepared by composing 0.1 - 10 parts wt. of high molecular polycarboxylic acid type dispersant and 0.01 - 10 wt. parts of inorganic electrolyte with 100 wt% mixed calcium carbonate consisting of 60 - 95 wt% of precipitated calcium carbonate (I) with an average particle size of 0.1 - 1 μ m and 5 - 40 wt% of precipitated calcium carbonate (II) having an average particle size 0.2 - 0.8 times the above described average particle size in a certain manner that the concentration of total solid content can be 60 - 80 wt.%, and also, (B) a highly concentrated low viscosity calcium carbonate coating composition characteristically prepared by compositing 5 - 25 wt. parts of binder and 100 dry wt. parts of the aforementioned highly concentrated low viscosity calcium carbonate aqueous

dispersant in such a way that the concentration of total solid content is 50 - 75 wt.%.

This invention assumes that the term "average particle diameter" of carbonate particle is a mathematic average diameter (D_{mod} , μm) based on the quantity distribution obtained by the particle observation through an electronic microscope, and the geometric standard deviation (σ_g) is 1.5 or less.

It is essential for this invention that two kinds of precipitated calcium carbonates, having mutually different particle diameters satisfying a particular relationship, are used at the same time. Both of these materials are known substances, and the production method of these materials, which is not particularly restricted, may be any kind of technique. The main component (II) having an average particle diameter of 0.1 - 1.0 μm is preferably produced by, for example, a method described in Pat. No. 54-
[ILLEGIBLE] having a process that injects 0.2 - 2.0 mm droplets of an aqueous suspension solution (or aqueous suspension solution containing alkali metal bicarbonate) including calcium hydroxide and cubed calcium carbonate having an average granular diameter of less than 0.1 μm and a process that adds calcium hydroxide to the aqueous suspension solution flowing out from the aforementioned process and injects this liquid into a carbon-included gas as 0.2 - 2.0 mm droplets. More preferably, the aforementioned calcium carbonate (I) consists of droplets having an average granular diameter of 0.2 - 0.5

/146

µm, which is particularly suitable for glossy high quality printing paper. Moreover, the precipitated calcium carbonate (II), which is a sub-component having an average granular diameter 0.2 - 0.8 times the diameter of the aforementioned calcium carbonate (I), can be easily produced by a regular carbon dioxide method. The calcium carbonate (II) is, in practice, preferably a sludged material having 15 wt.% or higher solid content concentration prepared in the particle creation process without any drying process, or a cake-like material prepared by filtering and dehydrating the aforementioned sludged material.

The parallel use of the aforementioned two kinds of precipitated calcium carbonate not only maintains the filling concentration of calcium carbonate at the highest concentration or close to the highest concentration, but also makes the pigment characteristics of the obtained water-based dispersion liquid highly satisfactory. The calcium carbonate (I) has an average granular diameter particularly suited for a pigment as described above, while calcium carbonate (II) can maximally improve the filling density of the particles and the aforementioned calcium carbonate (I), and practically does not block the characteristic of said calcium carbonate (I). Moreover, when the calcium carbonate (I) alone or the calcium carbonate (I) and calcium carbonate of other particle diameters are used, the desired high density filling effect is unobtainable regardless of any mixing ratio, and therefore, a water-based dispersion of a specific high concentration and a low viscosity property of this invention cannot

be provided. In addition, when the calcium carbonate (I) is not used, the pigment property itself becomes unsatisfactory regardless of any particle diameter of other added calcium carbonate, and therefore, this method is impractical.

The water-based dispersion of this invention is prepared by adding a specific dispersant and an inorganic electrolyte to a mixture consisting of a specific ratio of the aforementioned particular calcium carbonate (I) and calcium carbonate (II). As the aforementioned dispersant, various conventionally known high molecular polycarboxylic acids are usable. Said dispersant is selected from an acrylic acid polymer, acrylic acid-maleic acid copolymer, acrylic acid-acrylic acid ester copolymer, and copolymer of maleic acid and styrene, vinyl acetate, and ethylene, among which a water-soluble material containing at least 15%, preferably 20% carboxyl group with a molecular weight of 500 - 100,000, preferably 1,000 - 50,000, and an alkali salt (alkali metal salt, ammonium salt, amine salt, etc.) are preferred. The usage amount, which is not different from the normal amount range, is 0.1 - 10 wt. parts, preferably about 0.8 - 5 wt. parts per 100 wt. parts of the aforementioned calcium carbonate mixture for sufficiently providing the expected effect.

Moreover, the inorganic electrolyte is selected from hydroxides of calcium, zinc, and magnesium, chloride salt, sulfate, and

phosphate. The amount of this inorganic electrolyte is 0.1 - 10 wt. parts, preferably about 0.1 - 5 wt. parts per 100 wt. parts of the aforementioned calcium carbonate mixture.

/147

The use of this material can further reduce the hydrous layer on each granular surface of the aforementioned calcium carbonate mixture to provide higher filling density of this material and improve the property of the coated paper.

By composing specific amounts of the aforementioned calcium carbonate (I), calcium carbonate (II), high molecular polycarboxylic acid type dispersion, and inorganic electrolyte, a highly concentrated low viscosity calcium carbonate aqueous dispersion of this invention, having a solid content density of 60 - 80 wt.%, can be formed. The apparent viscosity of this material is 1,000 cps or less at the time of 80°C, 60 rpm low shearing provided by a Brookfield rotary viscometer (B-viscosity) and is 500 cps or less at the time of 80°C, pop-A, 1100 rpm high shearing (H-viscosity); thereby, both materials have low viscosity and high fluidity not obtainable by any conventional highly concentrated liquid.

The aforementioned water-based dispersion of this invention is produceable basically by the same conventional method. As a concrete example of a production method, such a dispersion is easily produced when an aqueous suspension liquid of calcium carbonate (II) used as a sub-component or a press-dehydrated cake of this material is put in an appropriate container equipped with a high speed rotary impeller

type stirrer, for example, and then a part of or a whole of prescribed amounts of aqueous suspension liquid of inorganic electrolyte and high molecular polycarboxylic acid type aqueous dispersion solution is added and mixed under stirring so as to prepare a primary dispersion liquid. Next, calcium carbonate powder (I) which is a main component is gradually added to this primary dispersion liquid under stirring, and after an additional dispersant aqueous solution is added corresponding to the viscosity of the final water-based dispersion, the materials are mixed under stirring at an increased speed. Moreover, the water-based dispersion of this invention can be easily prepared by premixing water suspension liquid of calcium carbonate (I) and calcium carbonate (II) under stirring, adding prescribed amounts of aqueous suspension liquid of inorganic electrolyte and an aqueous solution of high molecular polycarboxylic acid dispersion to obtained mixed calcium carbonate powder, and mixing those materials under stirring.

Thereby, the highly concentrated low viscosity calcium carbonate water-based dispersion of this invention is obtained.

This invention also relates to a highly concentrated low viscosity calcium carbonate coating composition using the aforementioned water-based dispersion.

The coating composition of this invention characteristically includes a prescribed amount of binder in the aforementioned water-based dispersion and has high concentration and low viscosity. Any

of various kinds of known binders normally used by the coated paper industry can be utilized in this invention. Concrete examples of binder are starch, denatured starch, casein, styrene-butadiene copolymer, acryl-styrene copolymer, methyl methacrylate-butadiene copolymer, ethylene-vinyl acetate copolymer, acrylic acid ester polymer, methacrylic acid ester polymer and acrylic acid ester-methacrylic acid ester copolymer, and the like. These materials are usually referred to as vehicles in the field of water-based coat material, wherein the term "binder" in this patent description shall include the vehicles in the field of coat materials. Individual materials of these and a mixture of two or more kinds are used in the same manner. The appropriate usage amount of the aforementioned binder is about 5 - 25 wt. per 100 wt. parts of dry solid content of the aforementioned water-based dispersion.

To obtain the coat composition of this invention, the aforementioned binder and, if necessary, other regular additives, such as defoaming agent, water-retention agent, lubricant, leveling improving agent, water-proofing agent, coloring agent, and the like, are added and mixed under stirring by the law of the art.

Since the coat composition obtained in this manner is highly concentrated with 50 - 75 wt.% of total solid content concentration, and moreover, has low viscosity, coating this composition over a substrate and thereafter subjecting this composition to drying by the law of the art, a coat layer having drastically improved adhesion

strength is formed.

Examples of a substrate to which the composition of this invention can be applied are natural pulp paper, synthetic pulp paper, blended natural and synthetic paper, various kinds of sheet-like materials, such as synthetic film sheet, and the like.

As described above in detail, since the highly concentrated low viscosity calcium carbonate water-based dispersion of this invention consists of two kinds of calcium carbonate granules having average granular diameters differentiated from each other at a specific ratio and in addition a prescribed dispersant and an inorganic electrolyte, the filling density of the aforementioned granules becomes high (i.e., the space between granules becomes extremely small), thereby freeing the water occupying the space, and subsequently, apparent viscosity does not increase even though the dispersion is highly concentrated and water-based but rather decreases to provide an improvement to the fluidity, particularly for high shearing.

This phenomenon is also clear based on the fact that, compared with the coated paper formed from a coat composition of a conventional calcium carbonate water-based dispersion (i.e., composition not having an increased filling density), the coated paper produced from the coat composition having a binder in the water-based dispersion of this invention has an extremely [ILLEGIBLE] air-infiltration ratio used for evaluating the air-infiltration property of coated layer.

Moreover, the coated paper prepared by applying the coating composition of the water-based dispersion based on this invention has drastically improved adhesion strength. This is probably because, since the composition containing the aforementioned particles having an improved filling density hardly causes binder shifting during the coat-layer forming process, the permeation of the binder into the base paper is further lessened to allow uniform distribution of the binder to the entire coated layer while latex particles used as said binder and pigment particles are effectively adhered.

Furthermore, as other advantages of coated paper prepared using the coat composition of this invention, a finer coated surface is formed with densely filled particles to provide further improved physical properties, such as glossiness, opacity, etc. while the original properties of a fine calcium carbonate pigment, such as the whitening property, ink-receptibility, etc., are never affected.

As described above, since it provides a coating composition having various characteristics particularly suitable to high quality printing paper and the like, and the water-based dispersion utilized therefor, this invention is extremely valuable.

The following describes examples of this invention, comparison examples, and reference examples for further clarifying the characteristics of this invention. Note that "parts" and "%" in the examples respectively denote weight parts and weight %.

Example 1:

After 625 g (100 g CaCO_3 , 6.25%) of aqueous suspension liquid of precipitated calcium carbonate (II) having 0.04 μm (0.2 times the D_1) average granular diameter (D_{II}) and 16% solid content density were put in a [ILLEGIBLE] stainless container, and 47.5 g (solid content amount = 19 g) of 40% aqueous solution "Aron T-40" (acrylic acid polymer, product of Toa Gosei) and 7 g of 20% calcium hydroxide aqueous suspension liquid [1.4 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$] were added under stirring using a 1/2 horse power Disper (Cowles dissolver type stirrer, product of Asada Tekkosho), the materials were mixed under stirring for 10 min. to prepare a primary dispersion liquid.

Next, the aforementioned primary dispersion liquid was continuously stirred while 1,500 g of precipitated calcium carbonate (I) powder having 0.20 μm average granular diameter (D_1) were gradually added. Furthermore, 25 g of 20% calcium hydroxide aqueous suspension liquid [5 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$] were added and stirred at a high speed for 20 minutes to prepare a water-based dispersion having 71% solid content concentration. /149

The apparent viscosity of this water-based dispersion was measured at low shearing (B-viscosity, Brookfield type rotary viscometer, 80°C, 60 rpm) and at high shearing (H-viscosity Hercules high speed viscometer, 30°C, Pop-A, 1100 rpm). The respective results are shown in Table 1.

Example 2:

After 2,000 g (1,000 g CaCO_3) of filtered and pressed dehydrated cake having 0.08 μm of average granular diameter (D_{II}) and 50% solid content density were put in a 5 l stainless container, and 75 g (solid content amount = 30 g) of 40% aqueous solution "Aron T-40" and 15 g of 20% calcium hydroxide aqueous suspension liquid [8 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$] were added under stirring using a 1/2 horse power Disper, the materials were mixed under stirring for 10 min. to prepare a primary dispersion liquid.

Next, the aforementioned primary dispersion liquid was continuously stirred while 1,500 g of precipitated calcium carbonate (I) powder having 0.20 μm average granular diameter (D_I) were gradually added. Furthermore, 25 g of 20% calcium hydroxide aqueous suspension liquid [5 g of $\text{Ca}(\text{OH})_2$] were added and stirred at a high speed for 20 minutes to prepare a water-based dispersion having 70% solid content concentration.

The apparent viscosity of this water-based dispersion was measured at low shearing and at high shearing. The respective results are shown in Table 1.

Examples 3 - 6:

A water-based dispersion was obtained in the same manner as described above except that the average diameters and usage amounts of precipitated calcium carbonates (I) and (II) were modified as described in Table 1. The densities and apparent viscosities of

these materials were obtained in the same manner as described above and shown in Table 1.

Example 7:

/154

10,000 g (1,000 g of CaCO_3 ; 40%) of precipitated calcium carbonate (II) water suspension liquid having 0.08 μm of average granular diameter (0.4 times the D_{11}) and 10% solid content density and 15,000 g (1,500 g of CaCO_3 ; 60%) of precipitated calcium carbonate (I) water suspension liquid having 0.2 μm of average granular diameter (D_1) and 10% solid content density were put in a 40 l stainless container; then, this mixture was stirred by a 1/2 horse power Disper, dehydrated, dried, and pulverized to prepare a mixture of calcium carbonate powder.

Next, 1.5 g (amount converted to solid content) of "Aron T-40" and 1.0 g of calcium hydroxide [1.0 g of $\text{Ca}(\text{OH})_2$] were added with water per 100 g of the aforementioned powder, and these materials were stirred and mixed in the same way as described in the example 1, subsequently providing a water-based dispersion with 70% solid content concentration.

The apparent viscosity of this material was measured in the same way as described above and shown in Table 1.

Comparison examples 1 - 3:

/149

Water-based dispersion (Comparison Example 1) was obtained in the same manner as described in Example 1, except that only the

precipitated calcium carbonate (I) was used without any precipitated calcium carbonate (II), and calcium hydroxide was added at once.

Moreover, a water-based dispersion (Comparison Example 2) was obtained in the same manner as described in the comparison example 1, except that 1.2 parts (solid content) of "Boiz 521" (sodium salt of acrylic acid and maleic acid copolymer, product of Kao Sekken) were added per 100 parts of pigment solid content.

Furthermore, a water-based dispersion (Comparison Example 3) was obtained in the same manner as described in Comparison Example 6, except that 0.6 parts (in solid content) of "Boiz 521" were added per 100 parts of precipitated calcium carbonate having 0.5 μm of average granular diameter (D_1) used as pigment.

The concentration and apparent viscosity of dispersion obtained in each example is shown in Table 1.

Comparison examples 4 and 5:

Water-based dispersions (respective dispersant quantities were 40 g and 60 g in solid contents) were obtained in the same manner as described in Example 1, except that precipitated fine calcium carbonates having an average granular diameter of 0.03 μm (D_{II}) and precipitated fine calcium carbonates having an average granular diameter of 0.04 μm (D_{II}) were used as the respective pigments. The apparent viscosities and concentrations of these dispersions are shown in Table 1.

Reference example 1:

The same method described in Example 1 was performed for preparing a water-based dispersion having 70% of solid content concentration by adding 0.1 part (in solid content) of "Aron T-40" to 100 parts of Kaolin (UW-90, Engelhart Minerals and Chemicals Corp.) The apparent viscosity of this material is shown in Table 1.

/150

Table 1

		a) 比較カルシウム組成				b) B-粘度		c) H-粘度		d) 固形分	
例	比	平均粒子径		混合重量比		cpB	cpB	濃度 %	濃度 %	濃度 %	濃度 %
		D ₁	D ₂	D ₁	D ₂						
h)	実例 1	0.20	0.04	34	6	600	470	71			
	" 2	0.20	0.08	60	40	480	805	70			
	" 3	0.28	0.08	70	30	600	480	71			
	" 4	0.30	0.08	90	10	420	490	71			
	" 5	0.30	0.20	60	40	700	260	72			
	" 6	0.50	0.12	60	20	220	280	70			
	" /	0.20	0.08	60	40	560	280	70			
j)	比較例 1	0.20	-	100	0	10,000	1,110	70			
	" 2	0.20	-	100	0	750	2,820	71			
k)	比較例 3	0.50	-	100	0	260	2,400	70			
	" 4	-	0.08	0	100	1,500	20	60			
	" 5	-	0.04	0	100	7,400	15	60			
l)	参考例 1	(***VX)				215	690	70			

Key: a) Calcium carbonate composition; b) B-viscosity; c) H-viscosity; d) Solid content concentration %; e) Example No.; f) Average granular diameter; g) Mixing weight ratio; h) Example No.; i) Example 1; j) Comparison example 1; k) Comparison example 3; l) Reference example 1; m) Kaolin

As described in Table 1 shown above, although highly concentrated, every water-based dispersion of this invention (Examples No. 1 - 7) has low apparent viscosity because of the parallel use of two kinds of calcium carbonates, where drastic improvement (fluidity improvement) is recognized in high shearing (H-viscosity).

<Preparation of coating composition>

Coating compositions No. 1 - 7, Comparison Compositions No. 1 - 5, and Reference Composition No. 1 (each number corresponds to the respective Example, Comparison Example, and Reference Example) were prepared by evenly mixing 8 parts of phosphoric acid starch (MS #4600, Nihon Shokuhin Kako) and 10 parts of latex (SN807, Sumitomo Norgatack) in 100 parts (in solid content weight) of water-based dispersion obtained in each example described above.

<Coated paper property test>

Each composition obtained as described above was manually coated on the felt side of raw paper (84 g/m² basis weight) using a coating rod in such a way that the coating amount can be 11.5 ± 0.2 g/m², dried at room temperature, seasoned (20°C, 65% RH) overnight, and finished by a super calendaring process (linear pressure = 50 Kg/cm, chilled roll temperature = 60°C, [ILLEGIBLE]). The properties of each obtained coated paper are examined by the following methods:

(1) Air infiltration ratio: Measured based on JIS P S117

(2) Pick strength: Measured by an IGT printing adaptability tester (Kumagaya Riki) using picking oil "L" (TV-10)

(3) Glossiness ratio: Measured based on JIS P S142

The obtained results are shown in Table 2 below along with /151
along with utilized composition concentrations:

Table 2

第 2 表

f)

a)	組成物濃度%	b)	c) d) 塗工紙性質	e)		
組成物濃度%		組成物濃度%	透気度 (秒)	ピック強度 (cm/g)	光沢度(75度) (白紙面)	
g)	本	1	64	2050	166	64
		2	63	1600	157	65
	例	3	64	1640	159	64
		4	64	2000	180	59
	明	5	65	1470	167	61
		6	63	1750	172	57
	7	63	1860	152	66	
h)	比	1	55	1150	125	62
		2	57	1160	108	64
		3	57	1140	122	52
	較	4	45	910	85	79
		5	45	890	54	78
i)	参考例 1	68	2700	164	67	

Key: a) Composition No.; b) Composition concentration (%); c) Air infiltration ratio (sec); d) Picking strength; e) Glossiness ratio (75 degrees) (white surface); f) Coated paper properties; g) This invention; h) Comparison; i) Reference example 1

According to Table 2 shown above, the coating compositions of this invention clearly provide an excellent infiltration ratio and picking strength to a coated paper prepared from these compositions with the glossiness by no means inferior to that of conventional

paper, and therefore, the composition of this invention is an extremely effective water-based coating material for various kinds of high quality printing.

<Coating material property test>

The water-based dispersion obtained in the aforementioned Example 2 and the dispersion obtained in Comparison Example 1 used for comparison were applied for producing high gloss emulsion coating materials having the composition shown in the following table 3.

Table 3

		a)	b)
		本発明品	比較品
c)	(炭酸カルシウム/酸化チタン) PVO 比	10/15	10/15
d)	実例 2 の分散体	7.8部	-
e)	比較例 1 の分散体	-	7.8部
f)	酸化チタン	18.7	18.7
g)	エマルジョン (固形分)	23.5	23.5
h)	ブチルセロソルブ	1.9	1.9
i)	プロピレングリコール	5.0	5.0
j)	ノイゲン RA 102	0.2	0.2
k)	ノボコ HDW	0.2	0.2
l)	デモール SP	0.2	0.2
m)	水	52.4	42.5
	※、V、(部)	55	50

Key: a) Product of this invention; b) Comparison product; c) (Calcium carbonate/titanium oxide) PVO ratio; d) Dispersion of Example 2; e) Dispersion of Comparison Example 1; f) Titanium oxide; g) Emulsion

(Solid content); h) Butyl cellsolve; i) Propylene glycol; j) Noigen RA102; k) Nobuko NDW; l) Demor RP; m) Water

In Table 3, "Tibake R-980" (product of Ishihara Jitsugyosha) was used as titanium oxide*. Moreover, "Boncoat EC821" (acryl-styrene copolymer emulsion, N.V. = 51%, product of Dainihon Ink Chemical) was used as the emulsion**.

Table 4 shows the results obtained by measuring the coat film properties of each prepared coating material described above using the following methods:

(I) Coat film tensile strength

0.10 mm thick coat film was cut into dumbbell-shaped specimen No. 1 and tested at a tensile speed of 50 mm/min.

(II) Coat film mirror surface glossiness: Measured based on JIS K 5400 (1979)

Table 4

/152

第 4 表

	a)	b)
	本発明品	比較品
c) 塗膜引張強度 (kg/cm)	0.12	0.08
d) 塗膜鏡面光沢 (10°-60°)	78	54

Key: a) Product of this invention; b) Comparison product; c) Coat film tensile strength; d) Coat film mirror surface glossiness